EIN BEITRAG

ZUR

KENNTNIS DER AMIDOXIME.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KÖNIGL. FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ERLANGEN

VORGELEGT

VON

ERNST FALCK

AUS

BOCKWA i. S.

ZWICKAU i. S.

DRUCK VON FÖRSTER & BÄR.

1887.

EIN BEITRAG

ZUR

KENNTNIS DER AMIDOXIME.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KÖNIGL. FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ERLANGEN

VORGELEGT

VON

ERNST FALCK

AUS

BOCKWA i. S.

ZWICKAU i. S.

DRUCK VON FÖRSTER & BÄR.

1887.

Seiner guten Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet

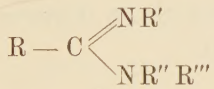
vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0186

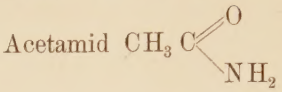
Im Jahre 1857 erhielt A. Strecker beim Erhitzen von salzsaurem Acetamid neben Triacetamid, Essigsäure und Chloracetyl das salzsaure Salz einer starken Basis, die er Acediamin nannte und die nach der Formel $C_4 H_6 N_2$, H Cl zusammengesetzt war. Gleichzeitige Versuche, Benzamid mit trockener Salzsäure einer höheren Temperatur zu unterwerfen, lieferten ihm neben anderen Produkten ebenfalls eine starke Base, und er sprach damals die Vermutung aus, dass sich analoge Verbindungen unter gleichen Verhältnissen aus den übrigen Amiden einbasischer Säuren bilden könnten. Seine Vermutungen sind bestätigt worden durch eine grosse Reihe von Versuchen, so dass wir heutigen Tages eine grosse Anzahl von Körpern haben, die ganz analog dem Strecker'schen Acediamin zusammengesetzt sind nach der allgemeinen Formel



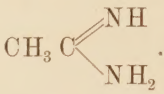
wobei R, R', R'', R''' Wasserstoff oder einwertige organische Radikale bedeuten.

O. Wallach brachte für diese Klasse von Verbindungen den Namen Amidine in Vorschlag, welcher auch bislang beibehalten worden ist. Nach den heutigen Anschauungen versteht man unter Amidinen Verbindungen, die sich aus den Säureamiden dadurch ableiten lassen, dass der Sauerstoff des Säureamids durch die zweiwertige Gruppe $\overset{II}{N}R$ ersetzt ist, wobei R wiederum Wasserstoff oder einwertige organische Radikale bedeutet.

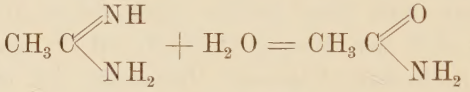
Es entsteht auf diese Weise aus

Acetamid 

das Acetamidin

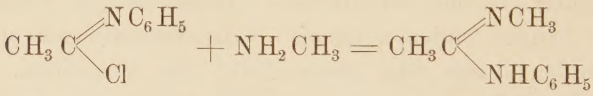


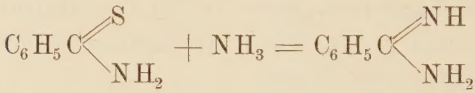
Die sämtlichen Vertreter dieser Reihe sind einsäurige Basen, die in freiem Zustande sehr unbeständig sind und durch Wasseraufnahme die Säureamide regenerieren:



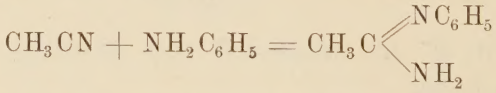
Die Amidine entstehen nach folgenden allgemeinen Methoden:

1. Aus den Imidchloriden, Thioamiden und Isothioamiden durch Einwirken von Ammoniak oder Aminen:

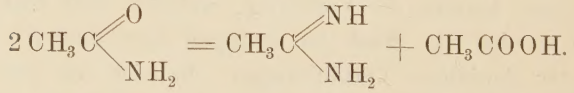




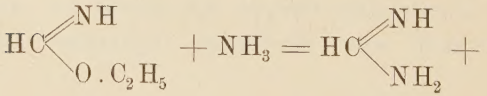
2. Aus den Nitrilen durch Erhitzen mit Chlorammonium oder salzsauren Aminen:



3. Aus den Säureamiden durch Einwirken von Salzsäure:



4. Aus den Imidoäthern mittelst Ammoniak oder Aminen:



$$HC\begin{cases}NH\\O.C_2H_5\end{cases} + C_2H_5NH_2 = HC\begin{cases}NC_2H_5\\NHC_2H_5\end{cases} + C_2H_5OH + NH_3.$$

Für die aromatischen Amidine hat man noch folgende allgemeine Bildungsweisen aufgefunden. Die phenylierten Amidine können erhalten werden:

1. Bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid oder Salzsäure auf ein Gemenge von Anilin mit Säureamiden:

$$C_6H_5C\begin{cases}O\\NH_2\end{cases} + C_6H_5NH_2 = HC\begin{cases}NC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases} + H_2O.$$

$$C_6H_5C\begin{cases}O\\NH.CH_3\end{cases} + C_6H_5NH_2 = CH_3C\begin{cases}NC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases} + H_2O.$$

Hierbei hat das Phosphortrichlorid lediglich den Zweck, das bei vorstehender Reaktion entstandene Wasser zu entziehen.

2. Durch Einleiten von Salzsäure in Anilide oder beim Erhitzen der Anilide mit den salzsäuren Salzen der Aniline:

$$\begin{matrix}CH_3C\boxed{O}NHC_6H_5\\ \boxed{CH_3CO}\boxed{N}\boxed{H}C_6H_5\end{matrix} = CH_3C\begin{cases}NC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases} + CH_3COOH.$$

$$CH_3C\begin{cases}O\\NHC_6H_5\end{cases} + NH_2C_6H_5,HCl = CH_3C\begin{cases}NC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases} HCl + H_2O.$$

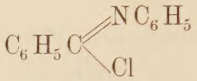
Einige andere speziellere Darstellungsweisen von Amidinen werden später noch erwähnt werden.

Wie beim Eingang dieser Abhandlung bereits angeführt, war A. Strecker[1]) der erste Forscher auf dem Gebiete der Amidine. Ihm verdanken wir die Darstellung des Acediamin oder Acetamidin. Obwohl Strecker nicht im Stande war, die Base selbst zu isolieren, so beschrieb er doch einige gut charakterisierte Salze, wie das salzsaure Salz, das Platindoppelsalz $2[C_2H_6N_2,HCl].PtCl_4$, und das schwefelsaure Acetamidin.

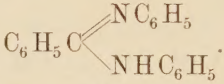
[1]) Annalen 103, 321.

Ein Jahr nach der Entdeckung des Acetamidins veröffentlichte Cahours die durch den frühzeitigen Tod des Forschers C. Gerhardt unterbrochenen Untersuchungen[1]) über die Einwirkung des Phosphorsuperchlorides auf Amide.

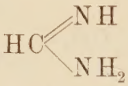
Gerhardt erhielt bei der Einwirkung von Anilin auf das, aus Benzanilid und Phosphorsuperchlorid dargestellte Chlorid



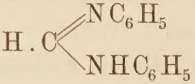
einen weiteren Vertreter der Amidenreihe und zwar das Diphenylbenzenylamidin:



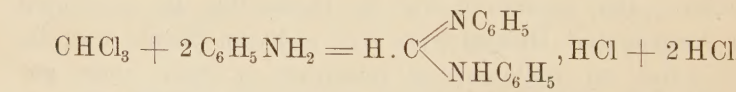
Einen dritten Körper dieser Klasse entdeckte A. Gautier[2]) bei seinen Versuchen über die Einwirkung von Salzsäure-Blausäure auf absoluten Alkohol. Bei einem Überschuss von absolutem Alkohol erhielt er unter anderen Nebenprodukten das niedrigste Glied dieser Reihe, das Formamidin:



Im selben Jahre, in dem Gerhardts Versuche veröffentlicht wurden, zeigte A. W. Hofmann[3]), dass bei der Einwirkung von Chloroform auf Anilin eine Amidinbase entsteht, das Methenyldiphenylamidin:



nach der Gleichung:



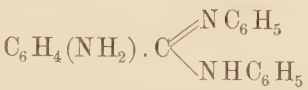
---

[1]) Annalen 108, 219.

[2]) Zeitschrift für Chemie 1867, 659.

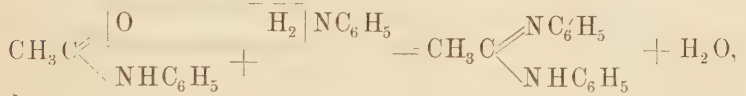
[3]) Journal für praktische Chemie 1858, 354.

Gleichzeitig mit diesem gelang es genanntem Forscher, aus Chlorkohlenstoff und Anilin das Diphenyl-p-amidobenzenylamidin:

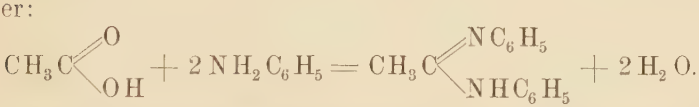


herzustellen.

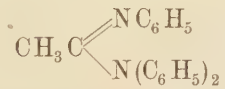
Einige Jahre später nahm A. W. Hofmann diese Forschungen wieder auf und zeigte in einer Reihe von Versuchen[1]) die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die Salze der aromatischen Monamine. Phosphortrichlorid entzieht dem Gemenge von Säureamiden (oder der Säuren selbst) mit Anilin ein oder mehrere Moleküle Wasser und es entstehen auf diese Weise Amidine wie aus der nachstehenden Gleichung ersichtlich ist:



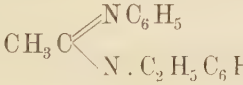
oder:



Nach der eben beschriebenen Methode gelang A. W. Hofmann die Darstellung einer Anzahl von neuen Amidinen, z. B. lehrte er das Äthenyldiphenylamidin kennen und, nachdem ihm geglückt war, mittelst Jodäthyl und erwähntem Amidin ein schön krystallisierendes Jodid zu erhalten, stellte er hieraus ein Analogon zu dem von ihm im Jahre 1865 gefundenen Äthenyltriphenylamidin[2])



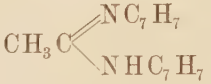
dar, in welchem alle Wasserstoffatome der Ammoniakreste durch Alkyle ersetzt sind, nämlich das Äthenyläthyldiphenylamidin



[1]) Zeitschrift für Chemie 1866, 161.

[2]) Journal für Chemie 1865, 415.

Weiterhin zeigte genannter Forscher, dass Toluidin bei gleicher Behandlung genau wie Anilin reagiert und das Äthenylditolylamidin



erzeugt.

Ganz analog dem Vorigen erhielt A. W. Hofmann bei der Wechselwirkung von Phosphortrichlorid, Chloracetyl und Naphtylamin ein harziges Produkt, doch ergab die Analyse des Platinsalzes die Zusammensetzung des Äthenyldinaphtylamidin:

Ferner gab Valeriansäure und Phosphortrichlorid das Pentenyldiphenylamidin:

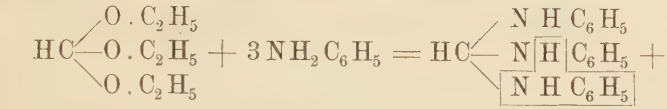
und Phosphortrichlorid, Phenylbenzamid und salzsaures Anilin das von Gerhardt entdeckte Diphenylbenzenylamidin.

Angeregt durch die Versuche von A. W. Hofmann über die Einwirkung von Orthokohlensäureäthyläther auf Ammoniak und die Bildung des Guanidins, liess Wichelhaus[1]) Orthoameisensäureäthyläther auf wässriges Ammoniak oder Aminbasen bei höherer Temperatur einwirken.

Trotzdem ihm die anfänglichen Versuche mit Orthoameisensäureäthyläther und wässrigem Ammoniak nur ameisensaures Ammoniak und ein weiterer, mit wässrigem Äthylamin nur ameisensaures Äthylamin geliefert hatten, gelang es ihm doch bei Vermeidung jeder Spur von Wasser, bei der Behandlung von Orthoameisensäureäthyläther und Anilin silberglänzende Blättchen von der Base $C_{13}H_{12}N_2$, Benzenylmonophenylamidin, zu erhalten, derselben, zu der A. W. Hofmann durch Einwirken von Chloroform auf Anilin und ausserdem durch Behandeln von Phenylformamid mit Phosphortrichlorid gelangt war.

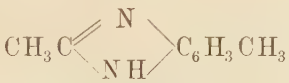
[1]) Berichte d. deutsch-chem. Ges. 2, 115.

Die Bildung der Amidine nach der eben beschriebenen Art wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



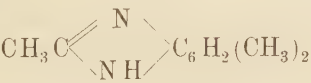
Es muss hierbei die Bildung von Zwischenprodukten angenommen werden, die durch Verlust von NH_2—R die Amidine erzeugen, ähnlich, wie schon Gerhardt die Bildung der Amidine aus Amiden und Phosphorpentachlorid von gechlorten Zwischenprodukten ableitete.

Auf merkwürdige Kondensationsprodukte der Amidine stiess F. Hobrecker[1]) bei der Reduktion von m-nitro-p-acettoluid mittelst Zinn und Salzsäure. Er erhielt hierbei einen Körper von der Zusammensetzung $C_9H_{10}N_2$, welchem die Konstitutionsformel



zugesprochen werden muss.

Derselbe erregt unser besonderes Interesse dadurch, dass die bei den Amidinen in eigentümlicher Weise an Kohlenstoff gebundenen Stickstoffatome noch weiter unter sich durch ein zweiwertiges Radikal verknüpft sind. Es entstehen hierbei ringförmig geschlossene Verbindungen, die im Weiteren noch Erwähnung finden sollen. Ausser der Darstellung des bereits genannten Äthenyltoluylenamidins $C_9H_{10}N_2$, gelang es Hobrecker, einige weitere Amidine der Xylolreihe zu erhalten und zwar Äthenylxylenamidin

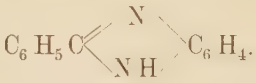


[1]) Berichte d. deutsch-chem. Ges. 5, 920.

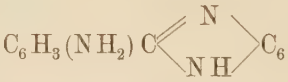
ferner aus Chlorameisensäureestern und letzterem Amidin das Urethan

Ganz ähnliche ringförmig geschlossene Verbindungen stellten Hübner und seine Schüler dar. So führten Hübner und Retschy[1]) aus, dass bei der Amidierung von Bromnitroacetanilid eine sehr lösliche, von ihnen als „Anhydrobase“ bezeichnete Verbindung entsteht, welche die Zusammensetzung

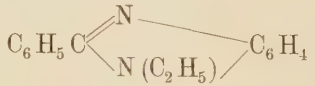
hat. Da die vorliegende Base nicht zu genauerem Studium dieser Körperklasse geeignet war, stellten beide Forscher durch Nitrieren und Amidieren von Benzanilin das Benzoyl-o-nitranilid dar, welches beim Reduzieren mittelst Zinn und Salzsäure die gewünschte Basis gab, das Benzenylphenylenamidin



Ebenso erhielten H. Hübner und C. Stöver[2]) ein amidiertes Amidin:



Ferner gelang es Hübner, das an das Stickstoffatom gebundene Wasserstoffatom durch Radikale zu ersetzen, z. B.



und stellte somit die Konstitution dieser Verbindungen fest. Ausser den erwähnten Versuchen verdanken wir Hübner noch

[1]) Berichte d. deutsch-chem. Ges. 6, 798 und 1128.
[2]) Berichte d. deutsch-chem. Ges. 7, 1314.

eine ganze Reihe von Untersuchungen über analog zusammengesetzte Körper der ringförmigen Amidingruppe, die nach der allgemeinen Formel

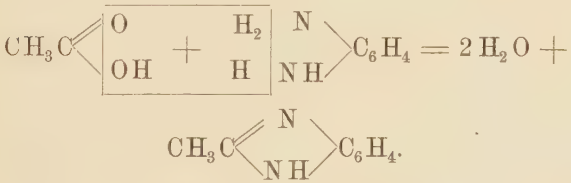
zusammengesetzt sind; I R bedeutet hierbei ein einwertiges, II R′ ein zweiwertiges Radikal.

Auf anderem Wege gelangte Ladenburg[1]) zu den obenerwähnten Körpern. Durch Erhitzen von Diaminen mit Säureanhydriden oder wasserfreien Säuren gab er eine neue Methode zur Darstellung von Amidinen an.

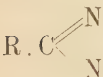
Die Reaktion verläuft hierbei nach folgender Gleichung:

$$R-(NH_2)_2 + C_2H_4O_2 = R-N_2HC_2H_3 + 2H_2O.$$

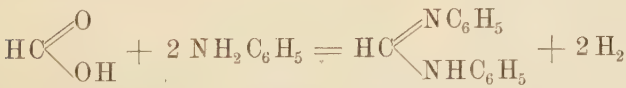
oder:



In ganz analoger Weise reagiert nach Weith[2]) Ameisensäure gegen einfache Amine, z. B. Anilin. Es spaltet sich bei der Destillation von Ameisensäure mit Anilin ein Molekül Wasser ab und man erhält ein Amidin der einfachen Reihe



und zwar im Sinne folgender Gleichung:

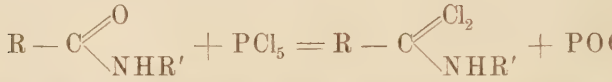


Bei Gelegenheit der Untersuchungen über die Haltbarkeit der Gerhardt'schen Behauptung[3]), „dass bei der Einwirkung

[1]) Berichte d. deutsch-chem. Ges. 8, 677.
[2]) Berichte d. deutsch-chem. Ges. 9, 458.
[3]) Annalen 184, 290.

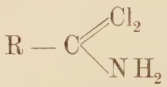
von Phosphorpentachlorid auf Amide in erster Linie chlorhaltige Zwischenprodukte entstehen und aus diesen erst die Amidine", hat O. Wallach die Richtigkeit der Behauptung bewiesen und diese Zwischenprodukte näher charakterisiert. Die Ergebnisse seiner diesbezüglichen Arbeiten[1]) lassen sich kurz zusammenfassen in folgenden Sätzen:

1. Phosphorpentachlorid wirkt auf die Säureamide in ganz anderer Weise ein als Phosphorsäureanhydrid. Der Sauerstoff der Säureamide wird in allen Fällen durch Chlor ersetzt nach der Gleichung:

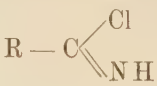


wobei R und R′ Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffreste bedeuten. In manchen Fällen wird durch gleichzeitige Einwirkung der entstandenen Phosphorverbindungen auf den an Stickstoff gebundenen Wasserstoff die Bildung chlor- und phosphorhaltiger Produkte veranlasst.

2. Beim schwachen Erwärmen verlieren die durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide entstandenen Amidchloride



ein Molekül Salzsäure und gehen zunächst in Produkte über, die als Imidchloride von der allgemeinen Formel



zu bezeichnen sind.

Durch weiteres Erhitzen dieser Chloride entstehen je nach der Natur der angewandten Säureamide entweder Nitrile,

[1]) Annalen 184, 290.

oder wenn in der Amidgruppe Kohlenwasserstoffreste enthalten sind, Basen, die noch chlorhaltig sind, aber durch geeignete Mittel leicht in chlorfreie Basen übergeführt werden können.

3. Eine Reihe von Basen anderer Art kann durch direkte Einwirkung von Aminen auf die als Amidchloride oder Imidchloride bezeichneten Verbindungen gewonnen werden nach der Gleichung:

$$R-C\begin{matrix}\diagup Cl_2\\ \diagdown NHR'\end{matrix} + NH_2R'' = R-C\begin{matrix}\diagup NR''\\ \diagdown NHR'\end{matrix} + 2\,HCl$$

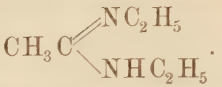
oder

$$RC\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown NR'\end{matrix} + NH_2R'' = RC\begin{matrix}\diagup NR''\\ \diagdown NHR'\end{matrix} + HCl.$$

O. Wallach begann seine Untersuchungen mit den substituierten Amiden der Oxalsäurereihe und es gelang ihm und seinen Schülern auch, eine Anzahl dieser obenerwähnten chlorhaltigen Zwischenprodukte zu fassen und zu charakterisieren. Bei der Einwirkung von Wasser auf die Chloride erhielt Wallach immer die sich rückbildenden Ausgangsmaterialien, die Säureamide. Als genannter Forscher und sein Schüler M. Hoffmann Anilin auf das Benzanilidchlorid einwirken liessen, gewannen sie ein Produkt $C_6H_5C\begin{matrix}\diagup NC_6H_5\\ \diagdown NHC_6H_5\end{matrix}$, welches schon von Gerhardt dargestellt und beschrieben und auch von A. W. Hofmann [1]) und Limpricht studiert worden war. Ein weiterer Versuch, das bei der Behandlung von Acetanilid und Phosphorpentachlorid entstandene Imidchlorid $CH_3C\begin{matrix}\diagup NC_6H_5\\ \diagdown Cl\end{matrix}$ mit Anilin zu behandeln, lieferte ihm ein Amidin von der Formel $CH_3C\begin{matrix}\diagup NC_6H_5\\ \diagdown NHC_6H_5\end{matrix}$ und erkannte es als das schon früher von A. W. Hofmann dargestellte Äthenyldiphenylamidin.

[1]) Annalen 135, 82.

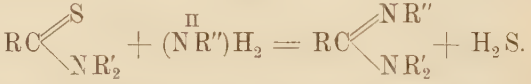
Ganz analog stellte Wallach Äthenyldiäthylamidin dar,



Diese Versuche bewiesen ihm die Richtigkeit der Behauptung, dass durch die Darstellung der Amidchloride und Imidchloride ein Mittel gewonnen sei, um Basen von der allgemeinen Amidinformel

zu erhalten.

Eine andere neue Methode der Darstellung der Amidine einbasischer organischer Säuren gab August Bernthsen [1]) an. Bei seinen Studien über Thiamide liess er unter anderem auch Ammoniak oder Aminbasen auf erwähnte Thiamide einwirken. Er gelangte auf diese Art zu Amidinen und zeigte, dass hierbei die Reaktion in folgendem Sinne verläuft:



Die ersten diesbezüglichen Versuche stellte Bernthsen mit Phenylacetothiamid an, indem er hierauf Ammoniak einwirken liess. Er erhielt bei Luftzutritt das unterschwefligsaure Salz des Amidins und erklärte die Entstehung desselben aus dem schwefelwasserstoffsauren Salz des Amidins durch Oxydation an der Luft. Durch gleichzeitige Versuche, Thiamide und Ammoniak in verschlossenen Gefässen auf einander einwirken zu lassen, wies er mittelst eines Bleisalzes die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff nach.

Analogieen in der verwandten und bereits erforschten Guanidinreihe veranlasste Bernthsen, Versuche anzustellen, ob etwa allgemein Amidine sich aus Thiamiden oder substituierten Thiamiden und Ammoniak würden darstellen lassen, ähnlich wie Phenylacetamidin aus Phenylacetothiamid. Weiterhin

[1]) Annalen 184, 321.

hoffte sodann Bernthsen, durch Anwendung von primären Aminbasen statt Ammoniak die Bildung monosubstituierter Amidine zu erzielen. Sekundäre Amine würden alsdann zu den von A. W. Hofmann dargestellten zweifach substituierten Basen oder deren Isomeren führen. Gleichzeitig schlug er vor, falls die Oxydation eines Gemisches von Thiamiden und Aminbasen in alkoholischer Lösung nicht zum Ziele führen sollte, die Reaktion zu erleichtern durch entschwefelnde Mittel, als Bleioxyd, Quecksilberoxyd, ferner die Hofmann'sche Angabe der Entschwefelung durch Jod.

Seine hierüber angestellten Versuche bestätigten vollauf seine Vermutungen.

Durch Behandeln von Phenylacetothiamid mit Ammoniak bei Gegenwart von Quecksilberchlorid bekam Bernthsen das Phenylacetoamidin. Die Reaktion war also nach der Gleichung

$$C_6H_5 . CH_2 . C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup S \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + HgCl_2 + 2\,NH_3 = C_6H_5CH_2C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix},$$

$$HCl + HgS + NH_4Cl$$

verlaufen, oder man kann mit C. Forster annehmen, dass durch Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberchlorid eine Verbindung $HgCl(NH_2)$ gebildet wird, welche auf das Thiamid in folgender Weise einwirkt:

$$C_6H_5 . CH_2 . C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup S \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + HgCl . NH_2 = HgS +$$

$$C_6H_5CH_2C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix}, HCl.$$

Ferner sei hier die Veränderung des Phenylacetothiamids durch alkoholisches Anilin an der Luft erwähnt, oder besser die Einwirkung von Phenylacetothiamid auf Anilinchlorhydrat. Bernthsen konstatierte das Austreten von Schwefelwasserstoff in reichlicher Menge, sowie die Entstehung einer neuen Base, des Phenylacetomonophenylamidin

$$C_6H_5CH_2.C\begin{cases}=NC_6H_5\\ -NH_2\end{cases},$$

einem Isomeren des Äthenyldiphenylamidins.

Die weiteren Untersuchungen über Thiamide der Phenylessigsäure-, Benzoësäure- und Essigsäure-reihe lieferten ihm eine ganze Anzahl substituierter Amidine.

Weiterhin verdanken wir Bernthsen die allgemeine Methode der Darstellung von Amidinen aus Nitrilen und Ammoniakbasen. Betrachtet man die allgemeine Formel eines Amidins

$$R-C\begin{cases}=N-R'\\ -N\,R_2''\end{cases},$$

so besteht dieselbe aus den Elementen eines Cyanides

$$R-C\equiv N$$

und einer Ammoniakbase

$$NR_2''R'.$$

Nachdem schon Wichelhaus [1]) auf die synthetische Darstellung der Amidine aus Nitrilen und Ammoniakbasen hingewiesen, jedoch die praktische Durchführung nicht erprobt hatte, gelang es Bernthsen, durch Erhitzen von Nitrilen mit Ammoniakbasen eine ganze Anzahl neuer Amidine herzustellen.

Bei Behandlung von Benzylcyanid mit salzsaurem Anilin im eingeschlossenen Rohr tritt eine direkte Vereinigung der beiden Komponenten ein, nach der Formel:

$$C_6H_5CH_2C\equiv N + H_2NC_6H_5,HCl =$$
$$C_6H_2.CH_2.C\begin{cases}=NC_6H_5\\ -NH_2\end{cases},HCl.$$

Durch weiter angestellte Versuche zeigte er die Allgemeinheit dieser Darstellungsmethode, sowohl für die aromatische wie die aliphatische Reihe. Ferner sei an dieser Stelle erwähnt,

[1]) Berichte d. deutsch-chem. Ges. 3, 4.

dass Thiamide sich rückwärts aus den Amidinen durch Einwirken von Schwefelwasserstoff unter Austritt von Ammoniakbasen regenerieren. Von besonderem Interesse war noch die Frage, ob auch Diamine mit organischen Cyaniden sich zu vereinen im Stande sind.

Die diesbezüglichen Versuche sind von Bernthsen und Trompetter[1]) angestellt worden mit salzsaurem Toluylendiamin und Benzonitril und ergaben ein Amidin von der Formel:

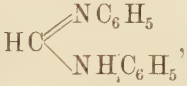
$$C_{14}H_{15}N_3$$

Vor einigen Jahren nahm O. Wallach[2]) die Studien über Amidine wieder auf.

Er konstatierte die eigentümliche Thatsache, dass die Gegenwart schwacher Säuren genüge, um aus Thiamiden oder Isothiamiden und freien Aminen Amidine zu bilden.

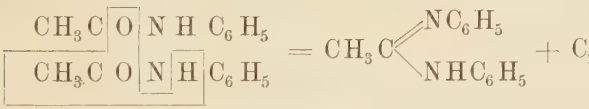
Beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in flüssiges Formanilid entsteht das schon früher von Hofmann dargestellte Diphenylformamidin

$$HC\begin{cases} NC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases},$$



und etwas schwerer aus Acetanilid und Salzsäure das Diphenylacetanilid. Der Prozess verläuft hierbei nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3C\boxed{O}NHC_6H_5 \\ \boxed{CH_3CO}\boxed{N}\boxed{H}C_6H_5 \end{array} = CH_3C\begin{cases} NC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases} + C_2H_4O_2.$$

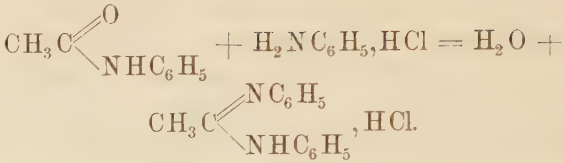


Zweifach substituierte Säureamide lassen sich nicht ohne tiefer gehende Zersetzung in Amidine überführen. Ausgehend von der Voraussetzung, dass die Gegenwart von Salzsäure genüge, um z. B. Acetanilid in Diphenylacetamidin zu verwandeln, erhitzte O. Wallach direkt Acetanilid mit salzsaurem Anilin und erhielt hierbei in der That das Amidin $CH_3C\begin{cases} NC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases}$

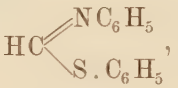
[1]) Berichte d. deutsch-chem. Ges. 11, 1756.

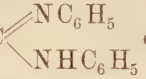
[2]) Berichte d. deutsch-chem. Ges. 12, 1061 und 15, 208.

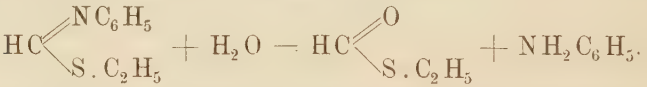
nach der Gleichung:



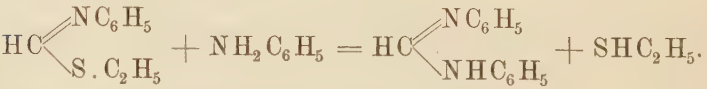
Ebenso wie bei den Aniliden verhält sich Salzsäure gegen Isothianilide. Diese merkwürdige Umwandlung beobachteten O. Wallach und M. Wüsten[1]). Um aus Äthylisothioformanilid



welches nach der Hofmann'schen Vorschrift erhalten war, den Äthyläther der Thioameisensäure zu erhalten, wurde das Äthylisothioformanilid mit Salzsäure ausgeschüttelt. Statt des erwarteten Äthyläthers war aber eine Base  entstanden. Es erklärt sich die Bildung desselben wohl aus der leichten Zersetzlichkeit des Isothioformanilids. Schon mit Wasser verändert sich dasselbe im Sinne folgender Gleichung:



Mithin wirkt das hierbei frei gewordene Anilin sofort wieder ein, nach der Gleichung:



Äthylisothioformanilid setzt schon beim Stehen in lose verschlossenen Flaschen Diphenylformamidin ab.

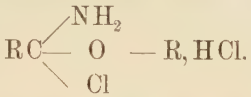
Bei ihren Studien über das Verhalten der Nitrile gegen Salzsäure bei Gegenwart absoluter Alkohole gelangten A. Pinner[2])

---

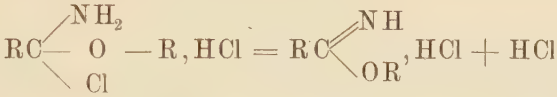
[1]) Berichte d. deutsch-chem. Ges. 16, 146.

[2]) Berichte d. deutsch-chem. Ges. 10, 1889.

und Fr. Klein zu Amidinen. Sie erhielten bei der Einwirkung von trockener Salzsäure auf ein Gemisch von Nitrilen und Alkoholen die wahrscheinlich schon von H. Beckurts und R. Otto [1]) beobachteten Amidochloräther von der Formel

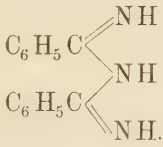


Dieselben spalten vermöge ihrer grossen Zersetzlichkeit sehr bald von selbst Salzsäure ab und geben salzsaure Imidochloräther:



Diese Imidochloräther werden durch Ammoniak oder Aminbasen, ebenso wie die Amido- und Imidochloride und Thiamide in Amidine übergeführt.

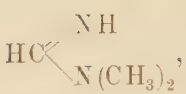
Auf genannte Weise erhielten Pinner und Klein das schon bekannte Benzenylamidin. Durch Behandeln dieses Benzenylamidins mit einem grossen Überschuss von Essigsäureanhydrid gelangten sie zu einem Körper, der durch Abspaltung von einem Molekül Ammoniak aus zwei Molekülen Benzenylamidin entstanden war. Pinner legt diesem Körper die folgende Konstitutionsformel bei:



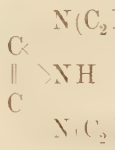
Sekundäre und tertiäre Amine reagieren im Allgemeinen in ganz anderer Weise gegen Imidchloride als die primären Amine. Nur in einem Falle gelang es Pinner, ein Amidin zu erhalten und zwar bei der Einwirkung von Dimethylamin auf den salzsauren Formimidoäther. Es entsteht hierbei das erwartete Isodimethylformamidinsalz

---

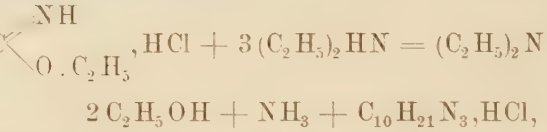
[1]) Berichte d. deutsch-chem. Ges. 9, 1590.



Bei der Einwirkung von Diäthylamin auf den Imidoäther stellte Pinner einen Körper dar, dessen Analysen auf die Formel $C_{10}H_{21}N_3 . HCl$ hingewiesen und giebt Entdecker die vorläufig reservierte Konstitution an:



Die Reaktion müsste demnach nach folgender Gleichung verlaufen sein:

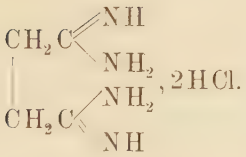


und musste nach aufgestellter Gleichung die Ammoniakabspaltung auf Kosten des Methenyls stattgefunden haben. Bei der Einwirkung von Methylanilin auf den salzsauren Formimidoäther beobachtete Pinner die Bildung von Methylformanilid $HCON(CH_3).(C_6H_5)$, dessen Entstehung sich vielleicht durch die Zersetzung des Methylphenylformamidins in Methylformanilid und Ammoniak erklärt.

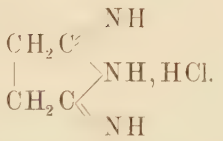
Tertiäre Aminbasen scheinen nur den salzsauren Formimidoäther in den freien Äther und das Salz der Aminbase umzuwandeln.

Bei Behandlung des Succinimidoäthers, welcher durch Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch von Äthylencyanid und Alkohol entsteht, mit alkoholischem Ammoniak bildet sich, wie Pinner[1]) zeigt, das salzsaure Succinamidin

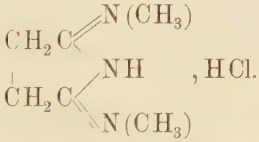
[1]) Berichte d. deutsch-chem. Ges. 16, 359.



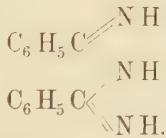
Dieses spaltet sich schon mit Wasser in Salmiak und das salzsaure Succinimidin



Ein Versuch, aus dem salzsauren Succinamidin und Methylamin ein vierfach methyliertes Succinamidin zu bilden, lieferte jedoch salzsaures Dimethylsuccinimidin:

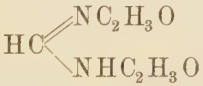


Ein weiteres Imidin wird, wie bereits früher erwähnt, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrit auf Benzamidin dargestellt und zwar das Dibenzimidin



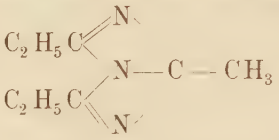
Diese merkwürdige Kondensation war geeignet, auch bei anderen Amidinen studiert zu werden.

Bei der Behandlung von Formamidin mit Essigsäureanhydrid entsteht, wie Pinner und Klein [1]) gezeigt, neben der Diacetylverbindung



[1]) Berichte d. deutsch-chem. Ges. 17, 172.

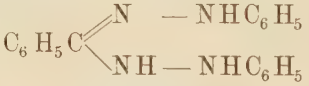
eine Verbindung von der Formel $C_8H_{11}N_3O_3$, deren Konstitution noch nicht festgestellt ist. Ein weiterer Vertreter dieser kondensierten Verbindungen bildet sich beim Erhitzen von essigsaurem Propionamidin und Essigsäureanhydrit. Die hieraus entstehende Base hat nach Pinner und Klein die folgende Konstitution:



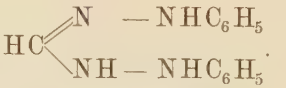
und wäre dieselbe als Äthenylpropionimidin zu bezeichnen.

Im Anschluss hieran sei die Reaktion von Benzoylchlorid erwähnt, welches mit Amidinen ebenfalls kondensierte Amidine[1]) liefert. Beim Erwärmen von salzsaurem Benzamidin mit Benzoylchlorid entsteht neben Kyaphenin und Dibenzamid eine Substanz, deren Analysen die Formel $(C_7H_7NO)_n$ angeben. Jedenfalls hat hierbei eine tiefeingreifende Zersetzung stattgefunden, jedoch ist die Konstitution dieser Verbindung noch nicht erklärt.

Weiterhin liess Pinner[2]) auf die Imidoäther Phenylhydrazin einwirken und gelangte hierbei zu dem von ihm als „Azidin“ bezeichneten Körper



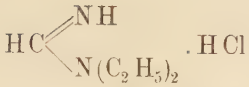
Benzenyldiphenylazidin. Ein weiterer Vertreter dieser Verbindungen ist das Methenyldiphenylazidin:



Gelegentlich seiner Untersuchungen über die Einwirkung von Aminbasen auf Imidoäther machte Pinner[3]) die Beobachtung, dass beim Erwärmen von Diäthylamin mit dem Salz des Imidoäthers nicht das erwartete Diäthylformamidinsalz

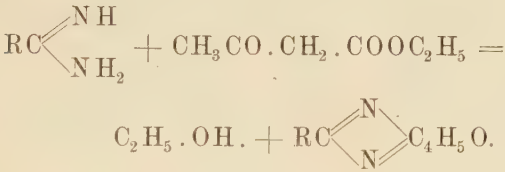
---

[1]) Berichte d. deutsch-chem. Ges. 17, 2004.
[2]) Berichte d. deutsch-chem. Ges. 17, 182.
[3]) Berichte d. deutsch-chem. Ges. 17, 179.

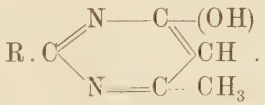


entstehe, sondern dass eine tief eingreifende Zersetzung vor sich gehe. Das Endresultat der Reaktion war eine Verbindung von der Formel $C_{10}H_{21}N_3$.

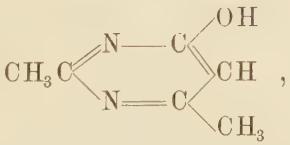
Acetessigester wirkt auf die Amidine äusserst leicht nach der allgemeinen Gleichung:



Aus einem Gemisch von salzsaurem Benzamidin, Natronlauge und Acetessigester erhielt A. Pinner[1]) eine Verbindung $C_{11}H_{10}N_2O$; Acetamidin liefert bei gleicher Behandlung glänzende Nadeln von der Zusammensetzung $C_6H_8N_2O$. Nach den neuesten Forschungen hat es sich herausgestellt, dass in obigen Verbindungen der Sauerstoff als Hydroxyl enthalten ist und dass diesen Verbindungen die allgemeine Formel zukommt:

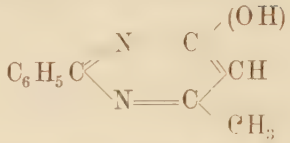


Pinner bringt für diese Klasse von Verbindungen den Namen „Pyrimidine“ in Vorschlag und hat bereits einige Vertreter dieser Reihe beschrieben, wie das zweite Glied, Dimethyloxypyrimidin



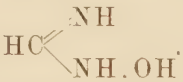
[1]) Berichte d. deutsch-chem. Ges. 18, 759 und 2845.

ferner das Phenylmethyloxypyrimidin

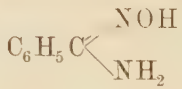


Im Anfange des Jahres 1884 hat F. Tiemann eine neue Reaktion kennen gelehrt, die bei der Wechselwirkung zwischen Hydroxylamin und Nitrilen eintritt. Die anfänglich mit Benzaldehydcyanhydrin, Benzonitril und Hydroxylamin angestellten Versuche ergaben, dass Hydroxylamin sich an das jeweilige Nitril direkt anlagert. Durch die mit den verschiedensten Nitrilen angestellten Untersuchungen hat sich die Allgemeinheit dieser Reaktion ergeben.

Zugleich erinnerte F. Tiemann daran, dass von W. Lossen[1]) und P. Schifferdecker bereits das Additionsprodukt von Hydroxylamin an das Ameisensäurenitril, die Blausäure, aufgefunden sei, nämlich das Isuretin. Dasselbe wurde aber von den Entdeckern als ein Hydroxylderivat des Methenyldiamins aufgefasst und erhielt infolgedessen die Formel



Ferner sei hier schon erwähnt, dass A. Pinners[2]) Versuche, aus Benzenylamidin und Hydroxylamin ein oxydiertes Amidin zu erhalten, zu dem bereits von F. Tiemann aus Benzonitril und Hydroxylamin dargestellten Benzenylamidoxim



geführt haben.

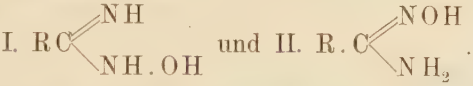
Nachdem der Nachweis[3]) der direkten Anlagerung von Hydroxylamin an Nitrile erbracht war, erübrigte es noch, die Konstitution der neuen Verbindungen festzustellen. Wenn man

[1]) Annalen 166, 295.

[2]) Berichte d. deutsch-chem. Ges. 17, 184.

[3]) Berichte d. deutsch-chem. Ges. 17, 126. 1687.

dass Additionsprodukt betrachtet, so gelangt man zu zwei Typen von der allgemeinen Formel:

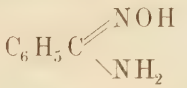


Körper der ersten Struktur benennt F. Tiemann Oxamidine; für den zweiten Typus schlägt Tiemann den Namen „Amidoxime“ vor. Zur Untersuchung dieser Verbindungen benutzten F. Tiemann und P. Krüger das aus Benzonitril und Hydroxylamin entstehende Additionsprodukt $C_7H_8N_2O$.

Um die Konstitution dieser Verbindungen festzustellen, mussten mithin Versuche angestellt werden, die auf den Nachweis entweder der Amidogruppe, oder des Hydroxylaminrestes abzielten.

Wenn schon die Carbylaminprobe nach A. W. Hofmann durch den charakteristischen Isonitrilgeruch die Anwesenheit einer Amidogruppe dokumentierte, so konnte nur als endgültige Entscheidung die Einwirkung von salpetriger Säure dienen.

Im vorliegenden Falle waren drei Möglichkeiten gegeben, wie die salpetrige Säure wirken konnte. Zieht man die Formel

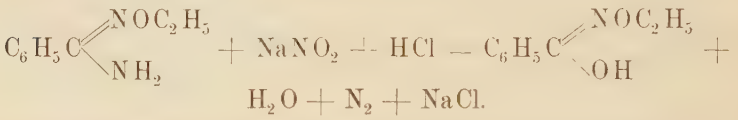


in Betracht, so konnte die salpetrige Säure reagieren entweder auf die Amidogruppe, oder auf die Oximidogruppe, wie aus folgenden Gleichungen ersichtlich ist:

Die dritte Möglichkeit ergiebt sich bei der Annahme der Oxamidinformel:

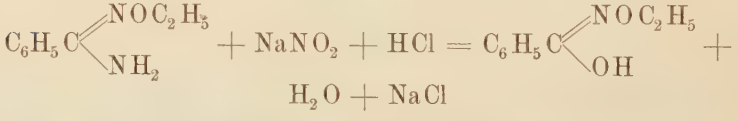
Diesbezüglich angestellte Versuche ergaben, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf den fraglichen Körper Stickoxydul in Freiheit gesetzt wird, während Benzamid als Endprodukt hinterbleibt. Die Reaktion verläuft mithin im Sinne der Gleichung II.

Um ferner den direkten Nachweis von dem Vorhandensein einer Amidogruppe zu führen, liessen Tiemann-Krüger salpetrige Säure auf den Äthyläther des Benzenylamidoxim einwirken. Hierbei durfte angenommen werden, dass die Reaktion nach folgender Gleichung vor sich gehe:



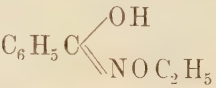
$$C_6H_5C(NOC_2H_5)NH_2 + NaNO_2 + HCl = C_6H_5C(NOC_2H_5)OH + H_2O + N_2 + NaCl.$$

Bei der Ausführung obigen Versuchs wurde eine gleichmässige Entwickelung von reinem Stickstoff und die Abscheidung eines gelben Öles beobachtet, welches durch Elementaranalyse und Dampfdichtebestimmung als der Formel $C_9H_{10}ClNO$ entsprechend gefunden wurde. Die Umsetzung war also höchst wahrscheinlich in erster Phase nach folgender Gleichung erfolgt



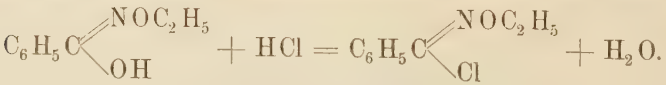
$$C_6H_5C(NOC_2H_5)NH_2 + NaNO_2 + HCl = C_6H_5C(NOC_2H_5)OH + H_2O + NaCl$$

und tritt die von F. Tiemann Benzhydroximsäureäthyläther benannte Verbindung



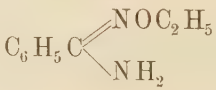
$$C_6H_5C(OH)NOC_2H_5$$

sofort mit Salzsäure in Wechselwirkung gemäss der Gleichung:



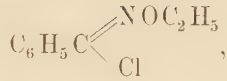
$$C_6H_5C(NOC_2H_5)OH + HCl = C_6H_5C(NOC_2H_5)Cl + H_2O.$$

Vergleichen wir den Ausgangskörper



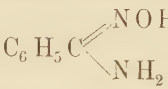
$$C_6H_5C(NOC_2H_5)NH_2$$

mit dem neu gebildeten



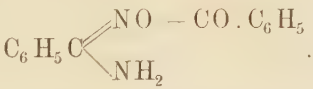
so finden wir, dass im Ausgangskörper an Stelle der einwertigen Amidogruppe ein Chloratom getreten ist.

Nachdem solchermassen die Konstitution der Amidoxime festgestellt war, untersuchten F. Tiemann und P. Krüger das weitere Verhalten der neuen Körperklasse und zwar wählten sie das durch seine Beständigkeit ausgezeichnete Benzenylamidoxim:

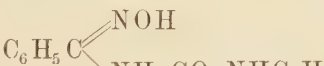


Im Verlaufe der Untersuchungen ergab sich, dass Benzenylamidoxim mit Säuren wie mit Basen Verbindungen eingeht. Bei Gegenwart von Salzsäure greift salpetrige Säure, wie bereits erwähnt, die Äther des Benzenylamidoxims unter Bildung von Benzenylalkyloximidchloriden an.

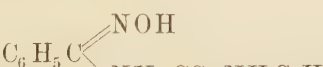
Benzoylchlorid vereinigt sich mit dem Benzenylamidoxim zu Benzoylbenzenylamidoxim:



Bei der Behandlung von Benzenylamidoxim mit Carbanil und Phenylsenföl tritt der Ammoniakrest des Amidoxims in Reaktion unter Bildung des phenylierten Uramidoxims

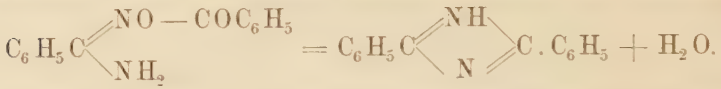


respektive des Thiouramidoxims

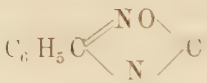


Eine merkwürdige Veränderung erleidet Benzoylbenzenylamidoxim beim Erhitzen. Letztere Substanz geht hierbei unter

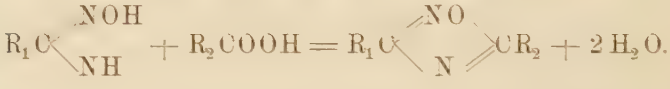
Wasserabspaltung in Dibenzenylazoxim über nach der Gleichung:



Obige ringförmig geschlossene Verbindung ist von grosser Festigkeit, vollständig indifferent gegen Säuren wie Basen. Ein weiteres „Azoxim" entsteht bei Behandlung von Benzenylamidoxim mit Essigsäureanhydrid, das Benzenylazoximäthenyl



Man kann diese Verbindungen auffassen als Kondensationsprodukte von Amidoximen mit Carbonsäuren. Ihre Bildung wird veranschaulicht durch die allgemeine Gleichung:



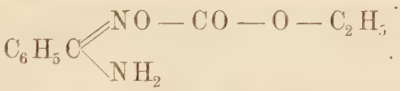
Vorliegende Arbeit, die auf Anregung des Herrn Professor Dr. Ferdinand Tiemann unternommen wurde, zielt nun darauf ab, einen weiteren Beitrag zu den Reaktionen des Benzenylamidoxims zu liefern und teile ich im Nachstehenden die gewonnenen Resultate mit.

Experimenteller Teil.

Benzenylamidoxim, das Ausgangsmaterial der nachstehenden Untersuchungen, wurde nach der Vorschrift von F. Tiemann und P. Krüger[1]) erhalten.

Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf Benzenylamidoxim.

Benzenylamidoximkohlensäureäthyläther:



Wenn man zu der Auflösung von zwei Molekülen Benzenylamidoxim in Chloroform allmählich und unter Umschütteln ein Molekül Chlorkohlensäureäthyläther — zweckmässig mit Chloroform verdünnt, tropfen lässt, so scheiden sich Öltropfen aus, welche nach kurzer Zeit zu Krystallen erstarren. Die Krystallmasse besteht aus salzsaurem Benzenylamidoxim

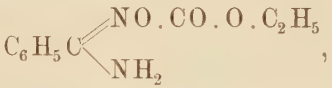
welches bei 185° schmilzt. Verdampft man aus der davon abfiltrierten Lösung das Chloroform, so hinterbleibt eine weisse krystallinische Substanz, welche durch Auflösen in wenig absolutem Alkohol und Ausfällen mit Wasser in langen, glänzenden,

[1]) Berichte d. deutsch-chem. Ges. 17, 128.

bei 127° schmelzenden Nadeln gewonnen wird. Die Verbindung löst sich nicht unverändert in Wasser, wird in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol leicht, weniger leicht von Ligroïn aufgenommen. Sie ist nach der Gleichung:

$$2\,C_7H_8N_2O + COClOC_2H_5 = C_7H_7N_2OCO_2C_2H_5 + C_7H_7N_2O_2,HCl$$

d. h. durch Ersetzen von einem Wasserstoffatom des Benzenylamidoxims durch den Rest des Chlorkohlensäureäthyläthers $CO.O.C_2H_5$ entstanden. Sie zeigt nicht mehr, wie Benzenylamidoxim saure Eigenschaften, denn sie wird ihrer ätherischen Lösung durch Schütteln mit Alkalilauge, selbst, wenn man hiervon einen grossen Überschuss anwendet, nicht entzogen. Es ist mithin der Wasserstoff der Oximidgruppe des Benzenylamidoxims, welcher bei der Bildung dieses Körpers durch den Rest des Chlorkohlensäureäthyläthers $CO_2C_2H_5$ ersetzt worden ist. Der beschriebenen Substanz kommt mithin die folgende Konstitutionsformel zu:



weshalb ich sie als Benzenylamidoximkohlensäureäthyläther bezeichne. Mit dieser Auffassung im Einklang steht, dass Chlorkohlensäureäthyläther unter gleichen Bedingungen auf den Äthyläther des Benzenylamidoxims, welcher an Stelle des Wasserstoffs in dem Oximidrest des Benzenylamidoxims eine Äthylgruppe enthält, nicht reagiert.

Elementaranalyse.

I. 0,1510 g Substanz lieferte 0,3178 g Kohlensäure und 0,9918 g Wasser.

II. 0,1184 g Substanz lieferte 0,2438 g Kohlensäure und 0,0688 g Wasser.

III. 0,2854 g Substanz lieferte 0,5997 g Kohlensäure und 0,1529 g Wasser.

IV. 0,1802 g Substanz ergaben 21,3 ccm Stickstoff bei 24° und 765 mm Barometerstand.

V. 0,1603 g Substanz ergaben 19,5 ccm Stickstoff bei 25° und 762 mm Barometerstand.

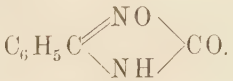
	Theorie.		Versuch.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{10}	120	57,69	57,39	57,34	57,31	—	—
H_{12}	12	5,77	6,75	6,26	5,95	—	—
N_2	28	13,46	—	—	—	13,35	13,62
O_3	40	23,08	—	—	—	—	—
	208	100,00.					

Der Benzenylamidoximkohlensäureäthyläther ist eine äusserst leicht veränderliche Substanz, bei deren Darstellung jede Temperaturerhöhung zu vermeiden ist. Erhitzt man den Benzenylamidoximkohlensäureäthyläther für sich allein, oder mit Wasser, oder mit verdünnter Natronlauge, so spaltet er ein Molekül Alkohol ab und geht nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_8H_6N_2O_2 + C_2H_5 . OH$$

in eine sehr beständige Verbindung über, welche stark saure Eigenschaften hat, und die im Nachstehenden unter dem Namen Benzenylimidoximcarbonyl beschrieben ist.

Benzenylimidoximcarbonyl:



Man erhält Benzenylimidoximcarbonyl neben salzsaurem Benzenylamidoxim und Alkohol nach der folgenden Gleichung:

$$2\,C_7H_8N_2O + CO_2ClC_2H_5 = C_8H_6N_2O_2 + C_7H_8N_2O, HCl + C_2H_5OH$$

direkt, wenn man Benzenylamidoxim mit Chlorkohlensäureäthyläther erhitzt, wobei eine heftige Reaktion eintritt, und als Endprodukt eine feste Krystallmasse entsteht. Man kocht dieselbe mit Wasser, wobei sie vollständig in Lösung geht. Bei dem

Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich die neue Verbindung in langen, weissen, bei 197° schmelzenden Nadeln aus, welche hartnäckig Chlor zurückhalten und aus diesem Grunde längere Zeit falsche Zahlen, zumal zu niedrige Werte für Kohlenstoff geliefert haben. Man kann die Substanz vom Chlor befreien, indem man sie wiederholt in Natronlauge auflöst und aus der alkalischen Flüssigkeit durch Essigsäure fällt. Die chlorfreie Verbindung schmilzt bei 198°.

Das Benzenylimidoximcarbonyl löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol und wird aus der Auflösung in Benzol durch Ligroïn gefällt. Es zeigt nur saure, und durchaus keine basischen Eigenschaften; demgemäss giebt es auch mit Säuren keine salzartigen Verbindungen, löst sich aber in Alkalilauge und Ammoniak mit grosser Leichtigkeit auf und wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder gefällt. Die neue Substanz ist ferner durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet. Sie wird weder von salpetriger Säure, noch von starker Salpetersäure angegriffen. Bromwasser wirkt bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls nicht darauf ein; auch scheidet sie sich unverändert wieder aus, wenn ihre Auflösung in heisser, konzentrierter Schwefelsäure mit Wasser verdünnt wird. Das Benzenylimidoximcarbonyl ist nicht unzersetzt flüchtig, sondern verkohlt beim Erhitzen auf ca. 300°.

Elementaranalyse.

I. 0,1878 g Substanz lieferten 0,4081 g Kohlensäure und 0,0789 g Wasser.

II. 0,1678 g Substanz lieferten 0,3610 g Kohlensäure und 0,0656 g Wasser.

III. 0,2209 g Substanz lieferten 0,4766 g Kohlensäure und 0,0813 g Wasser.

IV. 0,1350 g Substanz ergaben 20,7 ccm Stickstoff bei 27° und 764 mm Barometerstand.

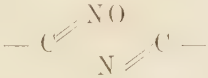
V. 0,1315 g Substanz ergaben 20,75 ccm Stickstoff bei 27° und 754 mm Barometerstand.

	Theorie.		Versuch.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_8	96	59,26	59,26	58,67	58,84	—	—
H_6	6	3,70	4,67	3,94	4,08	—	—
N_2	28	17,29	—	—	—	17,02	17,27
O_2	32	19,75	—	—	—	—	—
	162	100,00.					

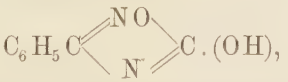
Konstitution des Benzenylimidoximcarbonyl.

Berücksichtigt man, dass die neue Verbindung $C_8H_9N_2O_2$ aus Benzenylamidoximkohlensäureäthyläther unter Abspaltung von Alkohol entsteht, so gelangte man ungezwungen zu der folgenden Konstitutionsformel:

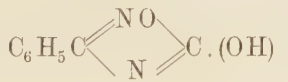
Das Gesamtverhalten des Körpers machte es aber in hohem Grade wahrscheinlich, dass bei seiner Bildung eine Atomverschiebung innerhalb des Moleküls stattgefunden habe und dass derselbe eine Hydroxylgruppe ebenso wie den für die Azoxime charakteristischen Kern



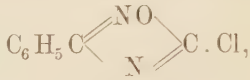
enthalte. Mit der letzten Annahme im Einklang steht z. B. seine grosse Beständigkeit. Der Körper hatte also nach meiner Annahme die folgende Konstitution:



weshalb ich ihn früher Benzenylazoximcarbinol nannte. Das hartnäckige Anhaften von Chlor war, wenn diese Voraussetzung zutraf, durch die sich ohne Weiteres darbietende Annahme, dass die Hydroxylgruppe des oben beschriebenen Körpers

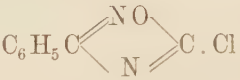


bei kurzem Erhitzen mit Salzsäure teilweis durch Chlor ersetzt werde unter Bildung des Chlorides

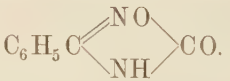


in befriedigender Weise zu erklären.

Zu meiner grössten Überraschung fand ich später, dass das erwartete Chlorid



durch längeres Erhitzen der Substanz mit konzentrierter Salzsäure nicht erzeugt wird und selbst dann nicht entsteht, wenn man den Körper im zugeschmolzenen Rohr mit Phosphorpentachlorid oder Gemischen von Phosphorpentachlorid mit Phosphoroxychlorid, von denen er leicht aufgenommen wird, mehrere Stunden bei 100° erhitzt. Auch Carbanil, welches mit Alkoholen meist leicht zu urethanartigen Verbindungen vereinigt, konnte auf keine Weise zur Addition an obige Verbindung gebracht werden. Unter diesen Umständen konnte ich die früher gemachte Annahme, in der bei 198° schmelzenden Verbindung sei eine Hydroxylgruppe enthalten, nicht aufrecht erhalten. Damit fällt aber auch die im Vorstehenden erwähnte Konstitutionsformel des Körpers als Benzenylazoximcarbinol, an deren Stelle, die sich ungezwungen aus den verschiedenen Bildungsweisen der betreffenden Substanz ergebende Formel:



zu treten hat.

Der durch diese Formel gekennzeichneten Gruppierung der Atome im Molekül entsprechend, habe ich die bei 198° schmelzende Substanz Benzenylimidoximcarbonyl genannt.

Salze des Benzenylimidoximcarbonyls.

Aus der mit Ammoniak neutralisierten wässrigen Lösung des Benzenylimidoximcarbonyls wird durch Silbernitrat eine

krystallinische weisse Silberverbindung, durch Kupfersulfat ein grünes Kupfersalz, und durch Bleiazetat eine weisse Bleiverbindung gefällt, welch' letztere sich in überschüssigem Bleiazetat wieder löst.

Die Zusammensetzung des Silbersalzes entspricht der Formel:

$$C_8H_5N_2O_2 . Ag.$$

Berechnet:	Gefunden:
Ag. 40,14 %	39,90 p. Ct.

Die Kupferverbindung stimmt scharf auf die Formel:

$$[C_8H_5N_2O_2]_2 Cu.$$

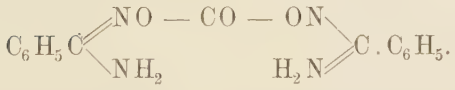
Berechnet:	Gefunden:
Cu = 16,42 %	16,23 p. Ct.

Die betreffenden Salze entstehen, indem der Wasserstoff in der Imidgruppe des Benzenylimidoximcarbonyl durch Metalle ersetzt wird. Das Benzenylimidoximcarbonyl zeigt demnach ein, dem Bernsteinsäureimid analoges Verhalten.

Es ist besonders bemerkenswert, dass die Erdalkalimetallkarbonate beim Kochen mit Wasser und Benzenylimidoximcarbonyl unter Kohlensäureentwickelung zersetzt werden. Die dabei in Lösung gehenden Erdalkalimetallverbindungen des Benzenylimidoximcarbonyls bleiben beim Verdunsten des Wassers als krystallinische, hygroskopische, leicht zersetzliche Massen zurück.

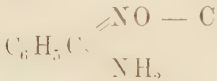
Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Benzenylamidoxim.

Carbonyldibenzenylamidoxim:



Die eben beschriebenen Versuche machten es im vorneherein wahrscheinlich, dass das Benzenylimidoximcarbonyl auch durch Wechselwirkung zwischen Kohlenoxychlorid und Benzenylamidoxim zu erhalten sein werde.

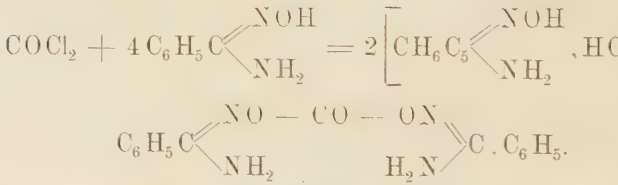
Die Versuche, welche angestellt sind, um die Richtigkeit dieser Vermutung zu prüfen, haben jedoch ergeben, dass das Carbonylchlorid zunächst wie die Chloride anderer organischer Säuren auf Benzenylamidoxim einwirkt. Acetylchlorid wandelt das Benzenylamidoxim in Acetylbenzenylamidoxim



um, während der Wasserstoff der Oximidogruppe zweier Moleküle Benzenylamidoxim durch den Kohlensäurerest — CO — ersetzt wird, wenn Carbonylchlorid auf Benzenylamidoxim reagiert. Entsprechend der Bezeichnung des Azetylderivates des Benzenylamidoxims, nenne ich den analog zusammengesetzten Kohlensäureabkömmling des Benzenylamidoxims.

Carbonyldibenzenylamidoxim.

Behufs Darstellung desselben lässt man zu einer Lösung von Benzenylamidoxim in Benzol so lange eine Auflösung von Phosgengas in Benzol tropfen, als dadurch noch ein Niederschlag erzeugt wird. Die dabei eingetretene Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Die aus dem Benzol abgeschiedene weisse Krystallmasse besteht aus einem Gemenge von Carbonyldibenzenylamidoxim und salzsaurem Benzenylamidoxim. Man sammelt sie auf einem Filter und erwärmt mit Wasser, um das Chlorhydrat des Benzenylamidoxims zu lösen und geringe Mengen eingeschlossenen Benzols zu verjagen. Das dabei zurückbleibende Carbonyldibenzenylamidoxim wird durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser in weissen, bei 128°—129° schmelzenden Blättchen gewonnen. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser,

nahezu unlöslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol und Äther. Sie besitzt keine sauern Eigenschaften mehr und löst sich daher nicht unverändert in Alkalilauge, ein Beweis, dass die Verbindung aus dem Benzenylamidoxim im Sinne der mitgeteilten Formel durch Substitution des Wasserstoffs der Oximidogruppe entstanden ist.

Elementaranalyse.

I. 0,1539 g Substanz ergaben 0,3413 g Kohlensäure und 0,0697 g Wasser.

II. 0,1489 g Substanz lieferten 25 ccm Stickstoff bei 23° und 756,5 mm Barometerstand.

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C_{15}	180	60,41	60,40	—
H_{14}	14	4,69	5,03	—
N_4	56	18,79	—	18,83
O_3	48	16,11	—	—
	298	100,00.		

Das Carbonyldibenzenylamidoxim erleidet eine bemerkenswerte Veränderung, wenn man es kurze Zeit mit Alkali erwärmt. Es geht dabei in Lösung und aus der alkalischen Lösung wird durch Salzsäure eine bei 198° schmelzende Substanz gefällt, welche alle Eigenschaften des Benzenylimidoximcarbonyls hat.

Neuere Versuche haben ergeben, dass Carbonyldibenzenylamidoxim sich mit Kalilauge im Sinne folgender Gleichung umsetzt:

$$C_{15}H_{14}N_4O_3 + 2\,KaHO = C_8H_5\overline{Ka}NO_2 + C_7H_7KaN_2O + 2\,H_2O,$$

und dass hierbei die Kaliumverbindungen des Benzenylimidoximcarbonyls gebildet werden. Um das auch hierbei hartnäckig anhaftende Chlor zu binden, hat man nur nötig, das Benzenylimidoximcarbonyl in Alkalilauge zu lösen und mit Essigsäure zu fällen.

Die angestellten Elementaranalysen lassen über die Zusammensetzung des auf letzterem Wege erhaltenen, bei 198° schmelzenden Körpers keinen Zweifel zu.

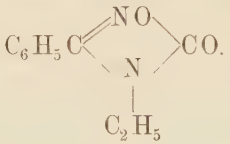
Elementaranalyse.

I. 0,1385 g Substanz lieferte 0,2998 g Kohlensäure und 0,0507 g Wasser.

II. 0,1508 g Substanz ergaben 22,5 ccm Stickstoff bei 18,5° und 757 mm Barometerstand.

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C_8	96	59,26	59,03	—
H_6	6	3,70	4,06	—
N_2	28	17,29	—	17,124
O_2	32	19,75	—	—
	162	100,00.		

Benzenyläthylimidoximcarbonyl.



Der Äthylabkömmling des Benzenylimidoximcarbonyls, welcher an Stelle des Imidwasserstoffs eine Äthylgruppe enthält, lässt sich durch Einwirken von Jodäthyl auf das gut getrocknete Silbersalz des Benzenylimidoximcarbonyls darstellen. Man wendet einen geringen Überschuss von Jodäthyl an und digeriert das Gemisch bei 100° in zugeschmolzenen Röhren. Das Reaktionsprodukt wird mit Äther ausgezogen, welcher es beim Verdunsten als braunes Öl hinterlässt. Das Öl erstarrt allmählich, wenn man es mit verdünnter Natronlauge anrührt. Diese nimmt geringe Mengen von Benzenylimidoximcarbonyl auf, welche bei obiger Reaktion immer regeneriert werden. Die krystallinisch gewordene Masse wird durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt und so in weissen, bei 35°—36° schmelzenden Nadeln gewonnen. Das Ergebnis der damit angestellten Elementaranalysen zeigt, dass die beschriebene Verbindung ein äthyliertes Benzenylimidoximcarbonyl ist.

Elementaranalyse.

I. 0,2184 g Substanz ergaben 0,5089 g Kohlensäure und 0,1104 g Wasser.

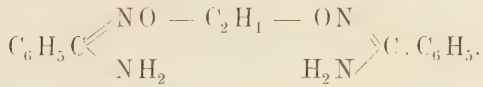
II. 0,1344 g Substanz ergaben 17,4 ccm Stickstoff bei 17° und 749 mm Barometerstand.

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C_{10}	120	63,16	63,55	—
H_{10}	10	5,26	5,62	—
N_2	28	14,74	—	14,81
O_2	32	16,84	—	—
	190	100,00.		

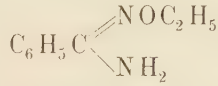
Das Benzenyläthylimidoximcarbonyl ist nahezu unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroïn. Es verhält sich, wie erwartet werden durfte, gegen Säuren wie Basen völlig indifferent und wird also weder von Säuren noch alkalischen Flüssigkeiten aufgenommen.

Einwirkung von Äthylenbromid auf Benzenylamidoxim.

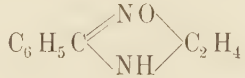
Dibenzenylamidoximäthylenäther:



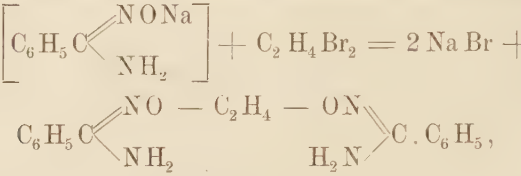
Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf die Natriumverbindung des Benzenylamidoxims bildet sich der Benzenylamidoximäthyläther:



Durch Wechselwirkung zwischen Äthylenbromid und Benzenylamidoxim durfte man vielleicht hoffen, zu einem Körper von der Formel



zu gelangen, d. h. gleichzeitig je ein Wasserstoffatom in der Oximid- und der Amidogruppe des Benzenylamidoxims durch Äthylen zu ersetzen. Es hat sich jedoch bei mannichfach veränderten Versuchsbedingungen gezeigt, dass die Reaktion in einem anderen Sinne verläuft. Wenn Äthylenbromid auf die alkoholische Lösung von Benzenylamidoxim in Gegenwart von Natriumhydrat wirkt, so entsteht stets nach der Gleichung:



der Dibenzenylamidoximäthylenäther.

Behufs Darstellung dieser Verbindung wird die alkoholische Auflösung von zwei Molekülen Benzenylamidoxim, zwei Molekülen Natriumäthylat und einem Molekül Äthylenbromid einige Stunden auf dem Wasserbade in einem, mit Rückflusskühler versehenen Kolben digeriert. Nach beendigter Reaktion verjagt man den Alkohol und zieht den Rückstand mit Äther aus. Dieser hinterlässt beim Verdunsten eine ölige Masse, welche beim Behandeln mit verdünnter Alkalilauge erstarrt. Durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gewinnt man die Verbindung in Gestalt weisser Blättchen, welche bei 155°—156° schmelzen.

Elementaranalyse.

I. 0,1250 g Substanz lieferte 0,2956 g Kohlensäure und 0,0750 g Wasser.

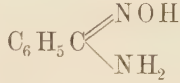
II. 0,1280 g Substanz ergaben 21 ccm Stickstoff bei 18° und 757 mm Barometerstand.

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C_{16}	192	64,43	64,49	—
H_{18}	18	6,04	6,60	—
N_4	56	18,78	—	18,87
O_2	32	10,75	—	—
	298	100,00.		

Der Dibenzenylamidoximäthylenäther ist nahezu unlöslich in Wasser, löslich aber in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroïn. Von Salzsäure wird er leicht aufgenommen, aus dieser Lösung durch Alkalilauge wieder gefällt, von überschüssigem Alkali aber nicht wieder gelöst, und davon bei gelindem Erwärmen auch nicht angegriffen. Bei dem Abdampfen mit Salzsäure bleibt ein gut krystallisierendes chlorwasserstoffsaures Salz des Dibenzenylamidoximäthylenäther zurück. Aus der wässrigen Lösung dieses Salzes wird durch Platinchlorid eine schwer lösliche Doppelverbindung in mikroskopischen gelben Nadeln gefällt.

Einwirkung von Chloral auf Benzenylamidoxim.

Chloral-Benzenylamidoxim:



Chloral vereinigt sich mit Benzenylamidoxim zu einer losen Doppelverbindung, deren Konstitution ich noch nicht habe feststellen können. Die Doppelverbindung entsteht, wenn man Benzenylamidoxim in möglichst wenig Chloral löst und die Auflösung mit Wasser zersetzt. Es scheidet sich dabei ein weisses krystallinisches Pulver aus. Der Körper lässt sich am Besten durch Auflösen in Benzol und Fällen der Benzollösung mit Ligroïn reinigen und schmilzt in reinem Zustande bei 135°. Er löst sich leicht in Alkohol und Äther, nicht in Wasser, sondern zerfällt beim längeren Erhitzen mit Wasser in Chloral und Benzenylamidoxim. Schwefelsäure bewirkt dieselbe Spaltung.

Elementaranalyse.

I. 0,2034 g Substanz lieferten 0,2877 g Kohlensäure und 0,0657 g Wasser.

II. 0,2628 g Substanz lieferten 20,6 ccm Stickstoff bei 15° und 770 mm Barometerstand.

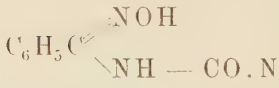
III. 0,2152 g Substanz ergaben nach der Methode von Carius 0,3258 g Chlorsilber.

IV. 0,2020 g Substanz ergaben nach der Methode von Carius 0,3054 g Chlorsilber.

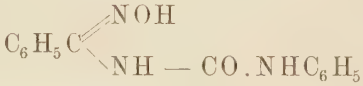
	Theorie.		Versuch.			
			I.	II.	III.	IV.
C_9	108	38,09	38,57	—	—	—
H_9	9	3,17	3,59	—	—	—
N_2	28	9,87	—	9,31	—	—
Cl_3	106,5	37,56	—	—	37,42	37,38
O_2	32	11,31	—	—	—	—
	283,5	100,00.				

Einwirkung von Kaliumcyanat auf Benzenylamidoximchlorhydrat.

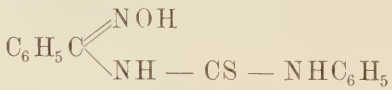
Benzenyluramidoxim:



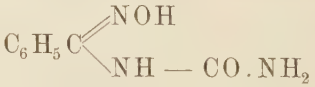
Paul Krüger[1]) hat durch Einwirken von Carbanil auf Benzenylamidoxim das Benzenylphenyluramidoxim



und durch Wechselwirkung von Benzenylamidoxim und Phenylsenföl das Benzenylphenylthiouramidoxim



dargestellt. Das nicht substituierte Benzenyluramidoxim



ist noch nicht bekannt.

[1]) Berichte d. deutsch-chem. Ges. 17, 1059. 1060.

Man erhält diese Verbindung, wenn man äquivalente Mengen von salzsaurem Benzenylamidoxim und Kaliumcyanat, beide in konzentrierter wässriger Lösung, auf einander einwirken lässt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich dabei anfangs als zähflüssiges Öl ab, erstarrt aber bald unter Wasser. Durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser erhält man die gebildete Verbindung in zentimeterlangen, dünnen, weissen Nadeln, welche bei 115° schmelzen. Der Körper löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroïn.

Elementaranalyse.

I. 0,2028 g Substanz lieferten 0,3986 g Kohlensäure und 0,1014 g Wasser.
II. 0,2052 g Substanz lieferten 0,4030 g Kohlensäure und 0,1000 g Wasser.
III. 0,2311 g Substanz ergaben 44,5 ccm Stickstoff bei 12° und 764 mm Barometerstand.
IV. 0,1392 g Substanz ergaben 27,7 ccm Stickstoff bei 15° und 764 mm Barometerstand.

	Theorie.		Versuch.			
			I.	II.	III.	IV.
C_8	96	53,63	53,61	53,56	—	—
H_9	9	5,03	5,55	5,41	—	—
N_3	42	23,46	—	—	22,98	23,44
O_2	32	17,88	—	—	—	—
	179	100,00.				

Die mitgeteilten analytischen Werte lassen ersehen, dass die beschriebene Verbindung die Elemente des Benzenylamidoxims und der Cyansäure enthält und daher als das gesuchte Benzenyluramidoxim anzusprechen ist. Dasselbe wird sowohl von Alkalilaugen, als auch von Säuren leicht aufgenommen.

Es ist auffallend, dass unter den soeben angegebenen Bedingungen aus salzsaurem Benzenylamidoximäthyläther und Kaliumcyanat der Benzenyluramidoximäthyläther

nicht zu erhalten ist, und dass auch Carbanil auf den Benzenylamidoximäthyläther nur langsam reagiert. Dass in letzterem Falle eine Einwirkung stattfindet, ergiebt sich allerdings daraus, dass in dem Reaktionsprodukt freier Benzenylamidoximäthyläther sich nicht mehr befindet, indess ist es mir nicht gelungen, auf diesem Wege Benzenyluramidoxim in reinem Zustande zu gewinnen. Eine Einwirkung von Phenylsenföl auf Benzenylamidoximäthyläther habe ich überhaupt nicht konstatieren können.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde im Wintersemester 1885, im Sommersemester 1885 und im Wintersemester 1885/86 im ersten chemischen Universitäts-Laboratorium auf Anregung des Herrn Professor Dr. Ferdinand Tiemann ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ferdinand Tiemann für den mir in reichstem Maasse erwiesenen Beistand und Rat, sowie Herrn Dr. J. Biedermann für die geradezu freundschaftliche Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Vita.

Natus sum Ernestus Falck in praedio paterno quod appellatur Bockwa ac situm est prope Cygnea die X. mensis Julii anno MDCCCLX patre Gustavo Adolpho, quem praematura morte mihi ereptum valde lugeo, matre Friederica e gente Kaestner.

Fidei addictus sum evangelicae. Primordiis litterarum humaniorum domi imbutus, puer decimum annum agens real-gymnasium Cygneense adii quod cum per decem annos frequentassem testimonium maturitatis adeptus sum. Per sex fere annos in universitatibus Lipsiensi, Berolinensi et Erlangensi studiis me dedi chemicis, physicis, philosophicis scholisque interfui virorum illustrissimorum:

Carstanjen, Credner, Döbner, Gabriel, Hankel, de Helmholtz, Hilger, A. G. Hofmann, Kolbe, Rammelsberg, Tiemann, Websky, E. Wiedemann, Zeller, Zirkel.

Quibus omnibus praeceptoribus cum gratias ago quam maximas, tum praecipue Tiemanno, qui in experimentis chemicis summa liberalitate atque humanitate me adjuvabat.